

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-165811

(43) 公開日 平成7年(1995)6月27日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/52	M F G			
2/34	M C H			
36/04	M P R			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平6-259645	(71) 出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル クーゼン (番地なし)
(22) 出願日	平成6年(1994)9月30日	(72) 発明者	ゲルト・ジルフエステー ドイツ51375レーフエルクーゼン・アンデ ルシュタインリュツチュ5アー
(31) 優先権主張番号	P 4 3 3 4 0 4 5. 8	(72) 発明者	フゴ・フェルナレケン ドイツ47800クレーフェルト・クロイツベ ルクシュトラーセ147
(32) 優先日	1993年10月6日	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

(54) 【発明の名称】 触媒、その製造及び共役ジエンの気相重合のためのその使用

## (57) 【要約】

【構成】 A) 希土類のアルコレート、希土類のカルボキシレート、希土類とジケトンの錯化合物及び／又は希土類のハロゲン化物と酸素若しくは窒素供与体化合物の付加化合物、

B) トリアルキルアルミニウム、水素化ジアルキルアルミニウム及び／又はアルモキサン、

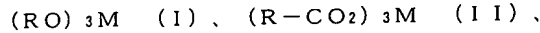
C) 別のルイス酸、並びに

D)  $10\text{ m}^2/\text{g}$  (B E T) より大きな比表面積及び  $0.3\sim 15\text{ ml/g}$  の細孔容積を有する不活性な粒状無機固体から成る触媒。

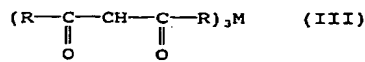
【効果】 気相中の共役ジエン、更に特別にはブタジエンの重合のために著しく適切である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) 以下の式:

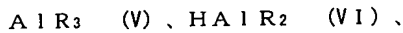


【化1】

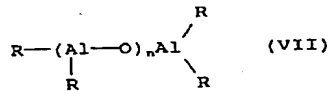


及び  $MX_3 \cdot y$  供与体 (IV) に対応する、希土類のアルコレート (I)、希土類のカルボキシレート (II)、希土類とジケトンの錯化合物 (III) 及び/又は希土類のハロゲン化合物と酸素若しくは窒素供与体化合物の付加化合物 (IV)、

B) 式 (V) ~ (VII) :

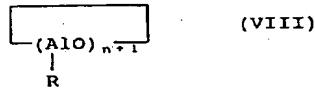


【化2】



及び

【化3】



【式中、Mは57~71の原子価を有する希土類の三価元素であり、R類は同一又は異なっていて良くそして1~10の炭素原子を含むアルキル基を表し、Xは塩素、臭素又はヨウ素であり、yは1~6であり、そしてnは1~50である】に対応するトリアルキルアルミニウム、水素化ジアルキルアルミニウム及び/又はアルモキサン、

C) 別のルイス酸、並びに

D)  $10\text{m}^2/\text{g}$  (BET) より大きな比表面積及び  $0.3 \sim 15\text{ml}/\text{g}$  の細孔容積を有する不活性な粒状無機固体から成る触媒。

【請求項2】 請求項1記載の触媒の成分A~Dを任意の順序で  $-20 \sim 80^\circ\text{C}$  の温度で不活性有機溶媒及び/又は希釈剤中で混合し、その後で使用された溶媒及び/又は希釈剤を触媒から分離することを特徴とする、請求項1記載の触媒の製造のための方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、触媒に、その製造に、そして気相中での共役ジエン、更に特別にはブタジエンの重合のためのその使用に関する。

【0002】 高いパーセントのシス-1, 4-単位を有するポリブタジエンは、かなりの期間工業的規模で製造されてきて、そしてタイヤ及びその他のゴム製品の製造のために使用されている。この重合は種々の触媒システムを使用して液相中で実施される。高いパーセントのシ

ス-1, 4-単位を有するポリブタジエンの製造のための1つの特に有利な触媒システムはヨーロッパ特許第11184号中に述べられている。溶液中のブタジエンの重合のために使用される、この文献中に述べられている触媒システムは、希土類のカルボキシレート、アルミニウムトリアルキル及び/又は水素化アルキルアルミニウム及びもう一つのルイス酸から成る。溶液中の共役ジエンの重合は、生成したポリマーからの未反応モノマー及び溶媒の除去の間に、低分子量化合物が排ガス及び排水を通して環境に入る可能性がありそしてそれ故処理しなければならないという欠点を有する。

【0003】 共役ジエンの重合は液体モノマー中への溶媒の添加なしで実施することができることもまた知られている。不幸なことには、この方法はこの重合反応には、制御するのが困難であり、そして従ってある種の潜在的な危険を代表する多量の熱の放出を伴うという欠点を有する。加えて、モノマーからのポリマーの分離は再び環境汚染のリスクを含む。

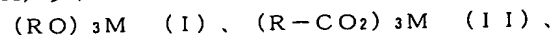
【0004】 近年においては、気相方法が特にポリエチレン及びポリプロピレンの製造のために特別に有利であることが証明され、そして工業的規模で適用されてきた。気相方法の環境上の利点は、溶媒が使用されずそして放出及び排水汚染を減らすことができるという事実により起因する。

【0005】 これまでのところ、気相から直接に共役ジエン、更に特別にはポリブタジエンの重合を実施するための既知の方法は存在しない。このための1つの理由は、共役ジエンの溶液重合のために使用されるチタン、コバルト、ニッケル又はネオジムを基にしたチーグラー-ナッタ触媒は特に貧弱な生産性、即ち、ある量の触媒によって得ることができるポリマーの小さな収量のために気相中の重合のために容易には適切ではないことであろう。かくして、EP 11184中に述べられている触媒は、その活性が気相重合中のほんの短い時間の後で劇的に落ちるという事実のために、高いパーセントのシス-1, 4-単位を有するポリブタジエンを生成させる気相中のジエン、更に特別にはブタジエンの重合のために不適切である (比較テストを参照せよ)。

【0006】 共役ジエン、更に特別にはブタジエンの重合を、 $10\text{m}^2/\text{g}$  (BET) より大きい比表面積及び  $30 \sim 1,500\text{ml}/\text{g}$  の細孔容積を有する粒状で不活性な無機固体を希土類の化合物を基にしたそれ自体は知られている触媒に添加するならば、溶媒を何ら必要とせずに気相中で実施することができることが驚くべきことにここに見い出された。

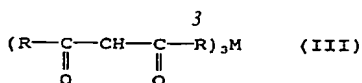
【0007】 従って、本発明は、

A) 以下の式:



【0008】

【化4】



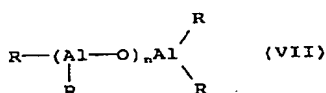
【0009】及びMX<sub>3</sub>・y供与体 (IV) に対応する、希土類のアルコール (I)、希土類のカルボキシレート (II)、希土類とジケトンの錯化合物 (III) 及び/又は希土類のハロゲン化物と酸素若しくは窒素供与体化合物の付加化合物 (IV)、

B) 式 (V) ~ (VII) :

AlR<sub>3</sub> (V)、HAIR<sub>2</sub> (VI)、

【0010】

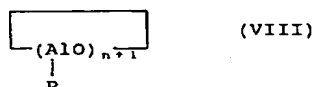
【化5】



【0011】及び

【0012】

【化6】



【0013】[上の式中、Mは57~71の原子価を有する希土類の三価元素であり、R類は同一又は異なっていて良くそして1~10の炭素原子を含むアルキル基を表し、Xは塩素、臭素又はヨウ素であり、yは1~6であり、そしてnは1~50である]に対応するトリアルキルアルミニウム、水素化ジアルキルアルミニウム及び/又はアルモキサン、

C) 別のルイス酸、並びに

D) 10m<sup>2</sup>/g (BET) より大きな比表面積及び30~1,500ml/gの細孔容積を有する不活性な粒状無機固体から成る触媒に関する。

【0014】成分Aにおいては、Mは周期系において規定されるような57~71の原子価を有する希土類の三価元素を表す。好ましい化合物は、Mがランタン、セリウム、プラセオジム若しくはネオジム又は少なくとも1つの元素ランタン、セリウム、プラセオジム若しくはネオジムの少なくとも10重量%を含む希土類の元素の混合物である化合物である。Mがランタン若しくはネオジム又は少なくとも30重量%のランタン若しくはネオジムを含む希土類の混合物である化合物が最も特に好ましい。

【0015】式 (I) ~ (IV) 中の置換基Rは、特に、1~20の炭素原子そして好ましくは1~15の炭素原子を含む線状の又は分岐したアルキル基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、イソプロピル、イソブチル、tert.-ブチル、2-エチルヘキシル、ネオペンチル、ネオオクチ

ル、ネオデシル、ネオドデシルである。

【0016】成分Aのためのアルコールの例は、n-プロパノレートネオジム (III)、n-ブタノレートネオジム (III)、n-デカノレートネオジム (III)、イソプロパノレートネオジム (III)、2-エチルヘキサノレートネオジム (III)、n-プロパノレートプラセオジム (III)、n-ブタノレートプラセオジム (III)、n-デカノレートプラセオジム (III)、イソプロパノレートプラセオジム (III)、2-エチルヘキサノレートプラセオジム (III)、n-プロパノレートランタン (III)、n-ブタノレートランタン (III)、n-デカノレートランタン (III)、イソプロパノレートランタン (III)、2-エチルヘキサノレートランタン (III)、好ましくはn-ブタノレートネオジム (III)、n-デカノレートネオジム (III)、2-エチルヘキサノレートネオジム (III) である。

【0017】成分Aのための適切なカルボキシレートは、ランタン (III) プロピオネート、ランタン (III) ジエチルアセテート、ランタン (III) 2-エチルヘキサノエート、ランタン (III) ステアレート、ランタン (III) ベンゾエート、ランタン (III) シクロヘキサンカルボキシレート、ランタン (III) オレエート、ランタン (III) ベルサテート、ランタン (III) ナフテネート、プラセオジム (III) プロピオネート、プラセオジム (III) ジエチルアセテート、プラセオジム (III) 2-エチルヘキサノエート、プラセオジム (III) ステアレート、プラセオジム (III) ベンゾエート、プラセオジム (III) シクロヘキサンカルボキシレート、プラセオジム (III) オレエート、プラセオジム (III) ベルサテート、プラセオジム (III) ナフテネート、ネオジム (III) プロピオネート、ネオジム (III) ジエチルアセテート、ネオジム (III) 2-エチルヘキサノエート、ネオジム (III) ステアレート、ネオジム (III) ベンゾエート、ネオジム (III) シクロヘキサンカルボキシレート、ネオジム (III) オレエート、ネオジム (III) ベルサテート、ネオジム (III) ナフテネート、好ましくはネオジム (III) 2-エチルヘキサノエート、ネオジム (III) ベルサテート、ネオジム (III) ナフテネートである。ネオジムベルサテートが特に好ましい。

【0018】成分Aのための適切な錯化合物は、ランタン (III) アセチルアセトネート、プラセオジム (III) アセチルアセトネート、ネオジム (III) アセチルアセトネート、好ましくはネオジム (III) アセチルアセトネートである。

【0019】成分Aと供与体に関する付加化合物の例は、例えば、塩化ランタン (III) とリン酸トリブチル、塩化ランタン (III) とテトラヒドロフラン、塩化ランタン (III) とイソプロパノール、塩化ランタン (III) とピリジン、塩化ランタン (III) と2-エチルヘキサノール、塩化ランタン (III) とエタノール、塩化

ブラセオジム (III) とリン酸トリブチル、塩化ブラセオジム (III) とテトラヒドロフラン、塩化ブラセオジム (III) とイソプロパノール、塩化ブラセオジム (III) とピリジン、塩化ブラセオジム (III) と2-エチルヘキサノール、塩化ブラセオジム (III) とエタノール、塩化ネオジム (III) とリン酸トリブチル、塩化ネオジム (III) とテトラヒドロフラン、塩化ネオジム (III) とイソプロパノール、塩化ネオジム (III) とピリジン、塩化ネオジム (III) と2-エチルヘキサノール、塩化ネオジム (III) とエタノール、臭化ランタン (III) とリン酸トリブチル、臭化ランタン (III) とテトラヒドロフラン、臭化ランタン (III) とイソプロパノール、臭化ランタン (III) とピリジン、臭化ランタン (III) と2-エチルヘキサノール、臭化ランタン (III) とエタノール、臭化ブラセオジム (III) とリン酸トリブチル、臭化ブラセオジム (III) とテトラヒドロフラン、臭化ブラセオジム (III) とイソプロパノール、臭化ブラセオジム (III) とピリジン、臭化ブラセオジム (III) と2-エチルヘキサノール、臭化ブラセオジム (III) とエタノール、臭化ネオジム (III) とリン酸トリブチル、臭化ネオジム (III) とテトラヒドロフラン、臭化ネオジム (III) とイソプロパノール、臭化ネオジム (III) とピリジン、臭化ネオジム (III) と2-エチルヘキサノール、臭化ネオジム (III) とエタノール、好ましくは塩化ランタン (III) とリン酸トリブチル、塩化ランタン (III) とピリジン、塩化ランタン (III) と2-エチルヘキサノール、塩化ブラセオジム (III) とリン酸トリブチル、塩化ブラセオジム (III) と2-エチルヘキサノール、塩化ネオジム (III) とリン酸トリブチル、塩化ネオジム (III) とテトラヒドロフラン、塩化ネオジム (III) と2-エチルヘキサノール、塩化ネオジム (III) とピリジン、塩化ネオジム (III) と2-エチルヘキサノール、塩化ネオジム (III) とエタノールである。

【0020】希土類の化合物は個別に又はお互いに混合して使用して良い。

【0021】ネオジムペルサテート、ネオジムオクタノエート及び／又はネオジмнаフテネートが成分Aとして最も特に好ましい。

【0022】成分Bの式 (V) ~ (VII) においては、Rは1~10の炭素原子そして好ましくは1~4の炭素原子を含む線状の又は分岐したアルキル基である。式 (V) 及び (VI) に対応する適切なアルキルアルミニウムの例は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリスプロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリスブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジ-n-ブチルアルミニウ

ム及び水素化ジイソブチルアルミニウムである。トリエチルアルミニウム、トリスブチルアルミニウム及び水素化ジイソブチルアルミニウムが好ましく、水素化ジイソブチルアルミニウムが特に好ましい。

【0023】アルモキサン (VII) 及び (VII) の例は、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン及びイソブチルアルモキサン、好ましくはメチルアルモキサン及びイソブチルアルモキサンである。

【0024】いわゆるルイス酸が成分Cとして使用される。ルイス酸の例は、金属原子が“化学及び物理のハンドブック”、第45版、1964~65中に提示されたような周期系の3a)又は4a)族に属しそしてハロゲン化合物が3a)、4a)及び5a)族の元素に属する有機金属ハロゲン化合物である。以下のハロゲン化合物が特に適切である：二臭化メチルアルミニウム、二塩化メチルアルミニウム、二臭化エチルアルミニウム、二塩化エチルアルミニウム、二臭化ブチルアルミニウム、二塩化ブチルアルミニウム、臭化ジメチルアルミニウム、塩化ジメチルアルミニウム、臭化ジエチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム、臭化ジブチルアルミニウム、塩化ジブチルアルミニウム、メチルアルミニウムセスキプロミド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミド、エチルアルミニウムセスキクロリド、三臭化アルミニウム、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三塩化リン、五塩化リン、四塩化スズ。塩化ジエチルアルミニウム、エチルアルミニウムセスキクロリド、二塩化エチルアルミニウム、臭化ジエチルアルミニウム、エチルアルミニウムセスキプロミド及び／又は二臭化エチルアルミニウムが好ましく使用される。

【0025】成分Bとして述べられたアルミニウム化合物とハロゲン又はハロゲン化合物、例えばトリエチルアルミニウムと臭素又はトリエチルアルミニウムと塩化ブチルの反応生成物もまた成分Cとして使用して良い。この場合には、この反応は別途実施しても良く又はこの反応のために必要とされる量のアルキルアルミニウム化合物を成分Bとして必要とされる量に添加する。

【0026】エチルアルミニウムセスキクロリド、塩化ブチル及び臭化ブチルが好ましい。10より大きくそして好ましくは10~1,000m<sup>2</sup>/g (BET)の比表面積及び0.3~15そして好ましくは0.5~12ml/gの細孔容積を有する不活性な粒状無機固体を成分Dとして使用する。

【0027】比表面積 (BET) はS. Brunauer, P. H. Emmet及びTeller, J. Am. Chem. Soc. 60 (2), 309 (1938)の方法によって通常のやり方で測定され、一方細孔容積はM. McDaniel, J. Colloid Interface Sci. 78, 31 (1980)の遠心分離法によって測定される。

【0028】特に適切な不活性無機固体は、シリカゲル、粘土、アルモシリケート、タルカム、ゼオライト、カーボンブラック、無機酸化物、例えば二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、二酸化チタン、炭化ケイ素、好ましくはシリカゲル、ゼオライト及びカーボンブラックそして、更に好ましくはシリカゲルである。本明細書中における不活性とは、これらの固体が、活性触媒の生成を防止するであろう又はモノマーと反応するであろう、反応性表面を持たずそして何ら吸着された物質を含まないことを意味する。

【0029】上で述べた明細を満足しそしてそれ故使用のために適切である、述べられた不活性無機溶媒は、例えば、Ullmann, Enzyklopaedie der technischen Chemie, 21 巻、439頁以降（シリカゲル）、23巻、311頁以降（粘土）、14巻、633頁以降（カーボンブラック）、24巻、575頁以降及び17巻、9頁以降（ゼオライト）中に詳細に述べられている。

【0030】無機固体は個別に又はお互いに混合して使用して良い。

【0031】触媒成分A〜Dが使用されるモル比は広い限界内で変わることができる。

【0032】成分A対成分Bのモル比は、1:1〜1:1,000、好ましくは1:3〜1:200そして更に好ましくは1:3〜1:100である。成分A対成分Cのモル比は、1:0.4〜1:1.5そして好ましくは1:0.5〜1:8である。

【0033】0.1ミリモル〜1モルの成分Aそして好ましくは1〜50ミリモルの成分Aが100gの成分Dに対して使用される。

【0034】更なる成分Eもまた、触媒成分A〜Dに添加して良い。この成分Eは、後でこの触媒によって重合される予定のものと同じジェンでも良い共役ジェンである。ブタジェン及びイソブレンが好ましく使用される。

【0035】成分Eが触媒に添加される場合には、Eの量は、1モルの成分Aあたり好ましくは1〜1,000モルそして更に好ましくは1〜100モルである。特に好ましい実施態様においては、成分Eは1モルの成分Aあたり1〜50モルの量で使用される。

【0036】本発明はまた上で述べた触媒の製造に関する。この触媒は成分A〜Eを不活性溶媒及び／又は希釈剤中で混合しそして必要とされる時間の後で、必要に応じて真空中で、蒸留によって溶媒又は希釈剤を除去することによって製造される。適切な不活性溶媒及び／又は希釈剤は、脂肪族、脂環式及び／又は芳香族溶媒、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン及び／又はトルエンである。成分A〜E及び不活性溶媒が反応混合物に添加される順序は勝手であるけれども、それらは生成する触媒の特性に対して影響を有する。例えば、成分Dを不活性溶媒中に懸濁させ、そして

成分B、成分A、成分Eそして最後に成分Cをこの順序で生成した懸濁液に添加して良い。不活性溶媒又は希釈剤は、どれか別の成分が、必要に応じて溶媒中に添加される前に個々の成分の間に留去しても良い。個々の成分を分割しそして種々の部分を触媒混合物に異なる時間に添加しても良い。1つの好ましい実施態様は、それを触媒混合物に添加する前に、成分Dを不活性溶媒又は希釈剤中の一部の成分Bによって処理し、溶媒及び／又は希釈剤を留去し、そしてかくして得られた固体を成分A、C、E及び残りの成分Bの混合物に添加することの特徴とする。他の可能な順序は以下の通りである

(S=希釈剤又は溶媒): 1. S、2. A、3. B、4. C、5. (D+B); 1. (B+D)、2. S、3. C、4. B、5. E、6. A又は1. (B+D)、2. S、3. E、4. B、5. C、6. A。

【0037】不活性溶媒及び／又は希釈剤が使用される量は広い限界内で変わって良い。経済的理由のために、それをできる限り小さく維持しなければならない。最小量は、個々の成分の量及び溶解度によってそして成分Dの細孔容積によって決定される。溶媒及び／又は希釈剤は、好ましくは、100部の成分Dあたり10〜2,000部の量で使用される。

【0038】触媒の製造は広い温度範囲にわたって行うことができる。一般的に、この温度は、成分A〜C又は不活性希釈剤及び／又は溶媒の融点と沸点の間である。触媒は通常は−20〜80℃の範囲の温度で製造される。

【0039】本発明はまた、気体状共役ジェン、例えば1,3-ブタジェン、イソブレン、ペンタジェン又はジメチルブタジェンの重合のための方法に関する。

【0040】この重合は気体状共役ジェンを述べられた触媒と接触させることによって実施される。他の気体を気体状モノマーを希釈するために又は熱を放散するために又は分子量を制御するためにのいずれかのために気体状モノマーに添加して良い。この重合は1mbar〜50barの圧力下でそして好ましくは1〜20barの圧力下で実施して良い。

【0041】この重合は一般的に−20〜250℃の温度で、好ましくは0〜200℃の温度で、そして更に好ましくは20〜160℃の温度で実施される。

【0042】この重合は、気相重合のために適切な任意の反応器中で、例えば攪拌された反応器中で、回転反応器中で又は流動床反応器中で又はこれらの種々の反応器タイプの任意の組み合わせ中で実施して良い。あり得る粘着性を回避するために、既知の粉末化剤を有効に添加することができる。任意の不活性微粒子固体、例えば特に成分Dとして使用される不活性無機固体を粉末化剤として使用することができる。

【0043】得られるポリマーは約60〜99%のシス-1,4-二重結合含量を有する。分子量は触媒の組成

を通してそして重合条件を変えることによって調節することができる。典型的な分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によって測定して $10^3 \sim 10^6$ の範囲である。

【0044】ムーニー粘度、ML（1+4'、100℃）は典型的には30～180MUの範囲である。本発明の気相重合によって、高い粘度及び使用される溶媒による転移反応の可能性のために溶液重合によっては得ることが極端に困難であろう非常に高分子量のポリマーを製造することもまた可能である。

【0045】得られたポリマーは通常のやり方でコンパウンドしそして硬化して良い。

【0046】1つの典型的な実施態様においては、1, 3-ブタジエンの重合のために以下の手順が採用される：成分A～D及び必要に応じてEから成る触媒を、粉末形触媒が動くように保持するために適切である装置に移す。これは、例えば、攪拌、回転及び／又は気体流れによって行われて良い。ガス空間中に最初に存在する不活性ガス例えば窒素や気体状モノマーによって置き換える。重合は直ちに始まりそして温度が上がる。モノマー - 必要に応じて不活性ガスによって希釈された - を、必要とされる反応温度を越えないような速度で反応器に移す。反応温度は加熱又は冷却によって通常のやり方で調節して良い。重合はモノマーの供給を遮断することによって停止される。次にポリマーは触媒を不活性化しそしてポリマーを既知の老化防止剤によって処理することによって既知のやり方で更に処理して良い。

【0047】以下の実施例は本発明を何ら限定することなく本発明を例示することを意図する。

【0048】

【実施例】

実施例1

a) 支持体の前処理：Vulkasil Sを支持体として使用した。Vulkasilは $230 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有するBayer AGによって製造されたシリカゲルである。それは $2.95 \text{ ml/g}$ の細孔容積を有する。それを使用する前に、Vulkasil Sを、 $250^\circ\text{C}$ で2時間乾燥しそして次に500mlのヘキサン中の58ミリモルの水素化ジイソブチルアルミニウム（DIBAH）の溶液と共に100gの量で20分間攪拌した。次に上澄み溶液を傾斜して除去しそして残渣を真空中で乾燥した。次に残渣を別の500mlのヘキサンと共に20分間攪拌し、上澄み溶液を傾斜して除去しそして残渣を乾燥した。

【0049】b) 触媒の製造：窒素入り口及びマグネチックスターラーを備えた1リットルのフラスコ中で120mlの無水n-ヘキサン、150ミリモルのDIBAH及び5.0ミリモルのエチルアルミニウムセスキクロリド（EASC）を混合することによって触媒を製造した。この溶液中に1.25gのブタジエンを導入した後

で、5.0ミリモルのネオジムベリサテート（NDV）を添加した。生成した混合物を200mlのn-ヘキサン中のa)中で述べられた100gの支持体の懸濁液に添加した。5分後に、この反応混合物を真空中での蒸発によって乾燥まで濃縮した。106gの自由流動粉末を単離した。

【0050】c) 重合：マグネチックスターラー、水銀圧力解放バルブ並びに真空ポンプへのそして気体状窒素及びブタジエンの供給のための接続管を、そして1リットルフラスコの殆ど底まで届く熱電対を備えたロータリーエバポレーター中で重合を実施した。ロータリーエバポレーターの傾斜は、回転の軸が棒磁石の軸と $45^\circ$ の角度を形成するようなやり方で調節した。この装置は2リットルの全容積を有していた。9.8gの触媒を窒素下でフラスコ中に導入した。装置を1mb arに排気し、そして次にスターラーとロータリー駆動の両方のスイッチを入れて気体状の乾いたブタジエンによって満たした。温度は1分で $44^\circ\text{C}$ に上がった。同時に減圧にした。9分後には、ブタジエン圧力は1,000から413mb arに落ちていた。温度は $39^\circ\text{C}$ であった。1,000mb arの圧力に上がるまでもっとブタジエンを導入した。温度は2分後に $52^\circ\text{C}$ に上がりそして次に再びゆっくりと下がった。更に7分後には、温度は $440 \text{ mbar}$ のブタジエン圧力に関して $45^\circ\text{C}$ であった。テストの以後の過程においては、温度が $30 \sim 90^\circ\text{C}$ で保持されるような間隔でブタジエンを添加した。

【0051】45分後には、20gのブタジエンが消費されていてそして生成物は一層粗くなった。1時間後には、25gのブタジエンが消費されていた。

【0052】4.5時間後には、生成物をもはや混合することができなかったのでスターラー及びロータリー駆動のスイッチを切った。

【0053】6.5時間後には、装置を排気しそして引き続き窒素で満たした。この時間までには、123gのブタジエンが消費されていた。

【0054】テストの開始後22時間には、装置を再排気し、ブタジエンで満たし、そして温度を $40 \sim 60^\circ\text{C}$ で保持するようにテストを続けた。更に3時間後には、生成した生成物をフラスコから除去した。それは189.5gの重量であった。この生成物を2gのステアリン酸及び2gのVulkanox BKF（Bayer AGの製品）によってロールの上で重合停止しそして安定化した。

【0055】このポリマーのムーニー粘度ML（1+4'、 $100^\circ\text{C}$ ）：147MU、シス-1,4-二重合の含量：96.5%。

【0056】比較例1

NDVの添加の後で、実施例1中で使用された量に対応する9.25%の9.8/106（使用された触媒/製造された触媒の収量）の触媒のアリコートにVulka

(7)

11

s i l Sの使用なしで除去した以外は実施例1中で述べたのと同じやり方で触媒を製造した。

【0057】この溶液を、次に、実施例1中の重合のために使用されたのと同じ装置を使用して真空中で蒸発によって濃縮した。室温ですべての溶媒が除去されてしまった後で、真空を、実施例1中で述べられたようにして乾いたブタジエンによって解除した。回転しそして攪拌されたフラスコの壁の上に脂じみた物体が生成された。温度は2分で59℃に上がり、圧力は1,000mbarから920mbarに落ちた。次に更なるブタジエンを1,000mbarの圧力まで導入した。ブタジエンの取り込みは非常に遅かった。圧力が930mbarに落ちてしまった後で、ブタジエンを気体の形で1,000mbarの圧力まで導入した。1時間後には、柔らかいポリマーの塊が生成されていた。これ以上のブタジエンは取り込まれなかった。収量は11.3gに達したに過ぎなかった。

#### 【0058】実施例2

手順は、以下の差異以外は実施例1中で述べられたようであった：

a) 支持体の前処理：使用されたVulkasil Sは、各々の場合において100gのVulkasil Sを基にして、実施例1において使用された58ミリモルの代わりに僅かに2ミリモルのDIBAHによって前処理した。

#### 【0059】b) 触媒の製造：

以下の量を使用した：120mlのヘキサン、100ミリモルのDIBAH、5.0ミリモルのEASC、1.25gのブタジエン、5.0ミリモルのNDV及び29.7gのVulkasil S（触媒溶液が添加される前に200mlのヘキサン中に懸濁させた）溶媒を真空中で留去してしまつた後で、32.9gの自由流動粉末を単離した。

【0060】c) 重合：ブタジエンの気相重合のために6.4gの触媒を使用した。この重合は実施例1中で述べたようにして実施した。ブタジエンは、温度が20～70℃に留まるような量でのみ添加した。重合を2回中断した。この目的のために、反応器を1トールに排気しそして引き続いて窒素を入れた。重合の再開に際しては、反応器を排気しそしてブタジエンを仕込んだ。6時間後には、反応器の内容物をもはや混合することができなかったのもので、スターラー及びロータリー駆動のスイッチを切った。

【0061】18時間の全反応時間後には、以下の特性を有する431gの固体ポリマーが得られた：

ムーニー粘度ML (1+4', 100℃)：87MU、シス-1,4-二重結合の含量：95.9%。

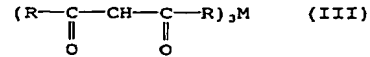
【0062】本発明の主なる特徴及び態様は以下の通りである。

【0063】1. A) 以下の式：

12

(RO)<sub>3</sub>M (I)、(R-CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>M (II)、  
【0064】

【化7】



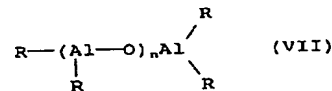
【0065】及びMX<sub>3</sub>・y供与体 (IV) に対応する、希土類のアルコレート (I)、希土類のカルボキシレート (II)、希土類とジケトンの錯化合物 (III) 及び/又は希土類のハロゲン化物と酸素若しくは窒素供与体化合物の付加化合物 (IV)、

B) 式 (V) ~ (VIII)：

AlR<sub>3</sub> (V)、HAIR<sub>2</sub> (VI)、

【0066】

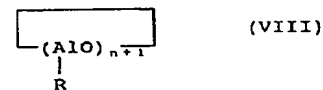
【化8】



20 【0067】及び

【0068】

【化9】



【0069】[式中、Mは57～71の原子価を有する希土類の三価元素であり、R類は同一又は異なっていて良くそして1～10の炭素原子を含むアルキル基を表し、Xは塩素、臭素又はヨウ素であり、yは1～6であり、そしてnは1～50である] に対応するトリアルキルアルミニウム、水素化ジアルキルアルミニウム及び/又はアルモキサン、

C) 別のルイス酸、並びに

D) 10m<sup>2</sup>/g (BET) より大きな比表面積及び0.3～15ml/gの細孔容積を有する不活性な粒状無機溶媒から成る触媒。

【0070】2. 成分A対成分Bのモル比が1：1～1：1,000であることを特徴とする、上記1記載の触媒。

【0071】3. 成分A対成分Cのモル比が1：0.4～1：15あることを特徴とする、上記1又は2記載の触媒。

【0072】4. 成分Eが1モルの成分Aあたり1～1,000モルの量で使用されることを特徴とする、上記1から3のいずれか一つに記載の触媒。

【0073】5. 成分Aが100gの成分Dあたり0.1ミリモル～1モルの量で使用されることを特徴とする、上記1から4のいずれか一つに記載の触媒。

50 【0074】6. 上記1記載の触媒の成分A～Dを任意

(8)

特開平 7-165811

13

の順序で $-20\sim 80^{\circ}\text{C}$ の温度で不活性有機溶媒及び／又は希釈剤中で混合し、その後で使用された溶媒及び／又は希釈剤を触媒から分離することを特徴とする、上記 1 から 5 のいずれか一つに記載の触媒の製造のための方

14

法。

【0075】 7. 上記 1 記載の触媒を重合のために使用することを特徴とする、気相中の共役ジエンの重合のための方法。